



## Espacenet

**Bibliographic data:** CN 101137611 (A)

### Process for the carbonylation of a conjugated diene to a dicarboxylic acid

Publication date: 2008-03-05

**Inventor(s):** EIT DRENT [NL]; RENE ERNST [NL]; WABE JAGER WILLEM [NL]; ALIDA KROM  
CORNELIA [NL]; MICHAEL NISBET TIMOTHY [NL] +

**Applicant(s):** SHELL INT RESEARCH (NL) +

**Classification:** - international: C07C51/14; C07C55/14  
- European: C07C51/14

Application number: CN20068007965 20060210

Priority number (s): EP20050101028 20050211

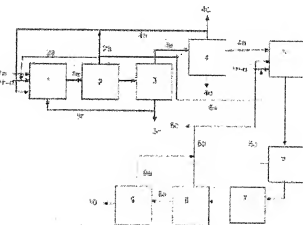
**Also published as:**

- WO 2006084893 (A1)
- US 2008269520 (A1)

Abstract not available for CN 101137611 (A)

Abstract of corresponding document:  
WO 2006084893 (A1)

A process for the carbonylation of a conjugated diene to a dicarboxylic acid, comprising the steps of (a) contacting a conjugated diene with carbon monoxide and water in the presence of a catalyst system including a source of palladium, a source of an anion and a bidentate phosphine ligand, to obtain a mixture comprising an ethylenically unsaturated acid and reversible diene adducts; (b) separating the obtained reaction mixture into a gaseous stream comprising unreacted conjugated diene and carbon monoxide, a first normally liquid stream comprising at least part of the ethylenically unsaturated acid and the reversible diene adducts, and a second normally liquid stream comprising the catalyst system in admixture with the ethylenically unsaturated acid; (c) recycling the second liquid stream obtained in step (b) to step (a); (d) separating the first liquid product stream obtained in step (b) into a stream comprising the ethylenically unsaturated acid and a stream comprising the reversible diene adducts; and (e) contacting the stream comprising the ethylenically unsaturated acid obtained in step (d) with carbon monoxide and water in the presence of a second catalyst system including a source of palladium, a source of an anion and a bidentate phosphine ligand.



Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 57.22° 93n

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680007965.7

[51] Int. Cl.

C07C 51/14 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月5日

[11] 公开号 CN 101137611A

[22] 申请日 2006.2.10

[21] 申请号 200680007965.7

[30] 优先权

[32] 2005.2.11 [33] EP [31] 05101028.8

[86] 国际申请 PCT/EP2006/050829 2006.2.10

[87] 国际公布 WO2006/084893 英 2006.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.11

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 艾特·迪伦特 芮内·恩斯特

威廉·伟伯·杰格

科妮莉亚·艾莉达·克罗姆

堤摩西·麦可·尼斯贝特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 龙传红

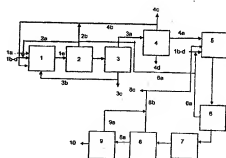
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

## [54] 发明名称

羰基化共轭二烯为二羧酸的方法

## [57] 摘要

一种羰基化共轭二烯为二羧酸的方法，包括如下步骤：(a) 在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系存在下使共轭二烯与一氧化碳和水接触，从而得到包含烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的混合物；(b) 将所得到的反应混合物分离成包含未反应共轭二烯和一氧化碳的气体物流、包含至少部分烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的第一通常为液体的物流、和包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的第二通常为液体的物流；(c) 使在步骤(b)中得到的所述第二液体物流循环回步骤(a)；(d) 将在步骤(b)中得到的所述第一液体产品物流分离成包含烯属不饱和酸的物流和包含可逆二烯加合物的物流；和(e) 在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的第二催化剂体系存在下使在步骤(d)中得到的所述包含烯属不饱和酸的物流与一氧化碳和水接触。



1. 一种羰基化共轭二烯为二羧酸的方法, 包括如下步骤:

(a) 在包含钼源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系存在下使共轭二烯与一氧化碳和水接触, 从而得到包含烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的混合物;

(b) 将所得到的反应混合物分离成包含未反应共轭二烯和一氧化碳的气体物流、包含至少部分烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的第一通常为液体的物流、和包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的第二通常为液体的物流;

(c) 使在步骤(b)中得到的第二液体物流循环回步骤(a);

(d) 将在步骤(b)中得到的第一液体产品物流分离成包含烯属不饱和酸的物流和包含可逆二烯加合物的物流; 和

(e) 在包含钼源、阴离子源和双齿膦配体的第二催化剂体系存在下使在步骤(d)中得到的所述包含烯属不饱和酸的物流与一氧化碳和水接触。

2. 权利要求1的方法, 进一步包括步骤(f)使在步骤(e)中得到的二羧酸与包含与烯属不饱和酸混合的第二催化剂体系的液体物流分离。

3. 权利要求2的方法, 将在步骤(f)中得到的包含烯属不饱和酸和第二催化剂体系的液体物流循环回步骤(e)。

4. 权利要求1-3任一项的方法, 其中将所述可逆二烯加合物循环回步骤(a)。

5. 权利要求1-3任一项的方法, 其中通过将所述可逆二烯加合物与合适的催化剂接触而将其转化为共轭二烯和烯属不饱和酸, 和其中将所得到的共轭二烯循环回步骤(a)。

6. 权利要求1-5任一项的方法, 其中使在步骤(a)中水的浓度保持为0.001wt%至小于3wt%的水, 以液体反应介质的总重量计。

7. 权利要求1-6任一项的方法, 其中使在步骤(e)中水的浓度保

持为 1-50wt%的水，以液体反应介质的总重量计。

8. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中将烯属不饱和酸用作所述方法的溶剂。

9. 权利要求 1-8 任一项的方法，其中共轭二烯为 1,3-丁二烯。

10. 权利要求 1-8 任一项的方法，其中应用通式为  $R^1R^2P-R-PR^3R^4$  的双齿二膦配体，其中配体 R 表示二价有机桥联基团，和  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  每一个均表示通过叔碳原子与磷原子相连的有机基团。

11. 权利要求 1-9 任一项的方法，其中在步骤 (b) 中第一通常为液体的物流和第二通常为液体的物流的分离在膜蒸发器中进行。

12. 权利要求 11 的方法，其中使第一通常为液体的物流作为顶部产品分离和使第二通常为液体的物流作为底部物流分离。

13. 权利要求 11 或 12 的方法，其中所述膜蒸发器为降膜蒸发器或转膜蒸发器。

14. 权利要求 1-13 任一项的方法，进一步包括步骤 (g) 纯化在步骤 (d) 中得到的二羧酸。

15. 权利要求 2-14 的方法，进一步包括如下步骤：

(i) 转化二羧酸为其二酰氯，和

(ii) 使二羧酸二酰氯与二胺化合物反应以得到交替的共低聚物或共聚物。

## 羰基化共轭二烯为二羧酸的方法

### 技术领域

本发明提供一种使共轭二烯羰基化以得到烯属不饱和酸和随后使烯属不饱和酸羰基化为二羧酸的方法。

### 背景技术

共轭二烯的羰基化反应在本领域中是公知的。在本说明书中，术语羰基化指在一氧化碳和水存在下在过渡金属络合物的催化作用下共轭二烯的反应，如在 WO 04/103948 中所述。

在 WO04/103948 中，公开了在二段反应中由 1,3-丁二烯或 1,3-丁二烯与烯烃产品的混合物制备己二酸的方法。在所公开方法的第一段中，在包含钼化合物、阴离子源和作为双齿二膦配体的 1,2-双(二叔丁基膦基甲基)苯的羰基化催化剂存在下使 1,3-丁二烯与一氧化碳和水反应几个小时，直到基本上所有的 1,3-丁二烯均已转化。在第二段羰基化步骤中，向第一段羰基化步骤中得到的含催化剂和 2-、3-、4-戊烯酸混合物的混合物中加入附加的水和一氧化碳，并且持续反应直到至少部分戊烯酸产品转化为己二酸。

本申请人发现在上述方法中由至少一种烯属不饱和酸和共轭二烯形成大量的特定狄尔斯-阿德尔副产物，这降低了希望产品的总产率和纯度。现在已经发现可以降低所述副产物的形成。

### 发明内容

因此，本发明提供一种羰基化共轭二烯为二羧酸的方法，包括如下步骤：

(a) 在包含钼源、阴离子源和双齿膦配体的催化体系存在下使共轭二烯与一氧化碳和水接触，从而得到包含烯属不饱和酸和由所述共轭二烯与烯属不饱和酸形成的可逆二烯加合物的混合物；

(b) 将所得到的反应混合物分离成包含未反应共轭二烯和一氧化

碳的气体物流、包含至少部分烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的第一通常为液体的产品物流、和包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的第二通常为液体的物流;

(c)使至少部分在步骤(b)中得到的第二通常为液体的物流循环回步骤(a);

(d)将在步骤(b)中得到的第一通常为液体的产品物流分离成包含烯属不饱和酸的物流和包含可逆二烯加合物的物流;和

(e)在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系存在下使在步骤(d)中得到的包含烯属不饱和酸产品的物流与一氧化碳和水接触。

#### 附图说明

图1是本发明方法的优选实施方案的示意图。

#### 具体实施方式

如在WO 04/103948中所描述,在WO 04/103948的两步骤方法中得到的产品混合物包含特定的副产品,即2-乙基环己烯羧酸(还被称为ECCA),其是1,3-丁二烯和2-戊烯酸的狄尔斯-阿德尔加合物。预期由其它共轭二烯和它们各自的羰基化产品即烯属不饱和酸形成这种副产品的类似物。进一步发现如果将在方法中形成的与烯属不饱和酸混合的催化剂从烯属不饱和酸到二羧酸的进一步羰基化循环回第一反应步骤,将会以增加量形成共轭二烯和烯属不饱和酸的狄尔斯-阿德尔产品。

不希望被任何特定理论所束缚,相信在例如戊烯酸羰基化的情况下,由于羰基化催化剂异构化最初形成的3-戊烯酸或4-戊烯酸为2-戊烯酸的事实,所以形成特定的副产品。然后2-戊烯酸与1,3-丁二烯反应从而形成ECCA。在这种热狄尔斯-阿德尔反应中,2-戊烯酸的烯属不饱和和双键作为亲双烯体与共轭二烯双键反应从而形成取代的环己烯环。在WO 04/103948中公开的反应中已经描述了ECCA的形成。

虽然仅针对1,3-丁二烯到作为饱和二羧酸的己二酸的羰基化描述了这种副产品的形成,但是假定的是其它共轭二烯也将与它们各自

的烯属不饱和酸产品形成类似的狄尔斯-阿德尔加合物。本发明的方法允许通过从包含催化剂体系的反应混合物中脱除烯属不饱和酸而降低在催化剂体系的存在下最初形成的烯属不饱和酸混合物的停留时间。

在本说明书的上下文内,取决于所应用的共轭二烯的结构,术语"二羧酸"和"烯属不饱和酸"可以分别描述单个化合物或异构体的混合物。当共轭二烯为1,3-丁二烯时,术语"烯属不饱和酸"指2-戊烯酸、3-戊烯酸和4-戊烯酸及其混合物。二羧酸可以优选为饱和二酸,这是因为虽然共轭二烯内的其它不饱和键可能不受影响,例如在进一步烷基或氧基官能化共轭二烯的情况下,但共轭二烯两个双键均已转化。

发现在本方法的步骤(a)中,共轭二烯具有与反应混合物中存在的任意羧酸可逆地形成酯的倾向,特别是在羧基化催化剂的催化作用下。

取决于反应条件和共轭二烯的性质,这种烯基酯可能会大量形成。不希望被任何特定理论所束缚,相信由在反应混合物中存在的共轭二烯和羧酸(如所形成的烯属不饱和酸产品)形成所述酯是由羧基化催化剂催化的平衡反应,虽然该反应以相对较低的速率进行。高的二烯浓度的存在以及烯属不饱和酸的量增加有利于酯的形成。当没有催化剂存在时,平衡反应将会变得非常缓慢从而有效地使平衡冻结。

因为烯基酯可以被复原为共轭二烯和羧酸如所形成的烯属不饱和酸,在本说明书的全文中它们被称为"可逆二烯加合物"。发现在没有羧基化催化剂存在时这些"可逆二烯加合物"相当稳定。当共轭二烯为1,3-丁二烯时,"可逆二烯加合物"为与反应混合物中存在的任意羧酸的丁烯基酯,因此主要为2-、3-和4-戊烯酸的丁烯基酯及其混合物。

狄尔斯-阿德尔副产物(共轭二烯为1,3-丁二烯时的ECCA),在羧基化条件下是不可逆的,这是因为复原狄尔斯-阿德尔反应需要大量的能量,因此在本说明书的范围内不认为其是可逆二烯加合物。本方法的目的是减少其形成。

在步骤(a)中,在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系存在下使共轭二烯与一氧化碳和水接触,从而得到包含烯属不饱和酸产品和可逆二烯加合物的混合物。然后在步骤(b)中从反应混合物中脱

除共轭二烯和可逆二烯加合物。不使本方法的步骤(a)进行到共轭二烯及其可逆加合物的完全转化,只是部分转化。

特别当羧基化1,3-丁二烯时,以相对于进料1,3-丁二烯的摩尔数转化的1,3-丁二烯的摩尔数为基准,优选使步骤(a)进行到不超过99%的转化率。仍更优选地,使步骤(a)进行到85%的转化率,再次更优选进行到75%的转化率,再次更优选进行到65%的转化率,和最优选地以相对于进料1,3-丁二烯的摩尔数转化的1,3-丁二烯的摩尔数为基准,使步骤(a)进行到30-60%的转化率。

在步骤(a)中,原料中二烯与水的比率(v/v)可以在很宽的范围内变化,并且合适地为1:0.0001至1:500。但是,发现为提供更高反应物浓度并因此增加反应速率而在步骤(a)中向反应介质中加入水却具有相反的效果,即增加水的浓度会造成反应速率急剧下降。因此在步骤(a)中,按液体反应介质的总重量计算,优选在反应器中存在小于3wt%的水,仍更优选小于2wt%的水,仍更优选小于1wt%的水,再次更优选小于0.15wt%的水,和最优选为从0.001wt%至小于3wt%的水(w/w)。再次更优选地,使这些水浓度连续地保持在该水平下,特别是当反应以半间歇或连续过程而实施时。水浓度可以用任何合适的方法来确定,例如用卡尔-费歇尔滴定法来确定。

在步骤(b)中,将在步骤(a)中得到的反应混合物分离成包含未反应共轭二烯和一氧化碳的气体物流、包含至少部分烯属不饱和酸和可逆二烯加合物的第一通常为液体的产品物流、和包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的第二通常为液体的物流。在本说明书上下文中的术语“通常为液体的”指在通常条件即通常压力和通常温度下物流为液体。

步骤(b)可以以任何已知的合适分离方法来实施。

由于步骤(a)中的反应在一氧化碳压力下实施,释放压力将会使未反应的一氧化碳与通常为气态的二烯二烯一起脱除。可以方便地选择脱除气体物流的条件,例如通过调节压力和温度从而使共轭二烯在分离条件下为气相。步骤(b)优选作为蒸馏分离来实施,更优选作为减压



下的闪蒸分离来实施。当 1, 3-丁二烯为共轭二烯时, 闪蒸分离优选在底部温度为 70-150℃和压力为 1-30 kPa (10-300 mbar) 下实施, 更优选在底部温度为 90-130℃和压力为 2.5-15 kPa 下实施, 并且最优选在底部温度为 100-110℃和压力为 3-8 kPa 下实施。虽然这些压力和温度不是很关键, 但是应该避免高于 20 kPa 的压力, 因为此时需要较高的温度, 而较高的温度会导致催化剂劣化, 而低于 1 kPa 的压力将需要特定的设备。闪蒸分离优选在膜蒸发器中实施, 更优选在降膜蒸发器或转膜蒸发器中实施, 这是因为这些蒸发器允许高的通量和短的催化剂停留时间。

其结果是, 在步骤 (b) 中得到气体物流、第一通常为液体的产品物流和第二通常为液体的产品物流。

第一通常为液体的产品物流包括部分步骤 (a) 中形成的烯属不饱和和酸以及可逆二烯加合物。在该物流中烯属不饱和酸的量仅由第二液体物流 (其为底部物流) 中保留的催化剂浓度限制。如果从底部物流中脱除了过多的烯属不饱和酸, 则在剩余的浓缩物中可能会发生催化剂劣化, 或者催化剂组分或副产品会发生结晶并阻碍循环操作。在连续方法中, 在第一液体物流中优选包含至少 5% 的烯属不饱和酸, 而 95% 保留在底部物流中并因而进行循环。更优选地, 在第一液体物流 (顶部物流) 与第二液体物流 (底部物流) 中烯属不饱和酸的比率为 30:70 至 90:10, 再次更优选为 60:40 至 80:20。通过这种方式, 从反应器中并因此从所存在的共轭二烯中抽出了大多数的烯属不饱和酸。其结果是: 减少了副产品如 ECCA 的形成。另外, 没有使催化剂在较高温度下暴露较长时间。这增加了催化剂的稳定性, 从而允许更高的转化值。

在步骤 (c) 中将在步骤 (b) 中得到的包含与烯属不饱和酸产品混合的催化剂体系的第二液体物流循环回步骤 (a), 进行任选的催化剂吹扫, 而优选将气体物流循环回步骤 (a)。在该吹扫过程中, 可以从催化剂物流中有利地脱除不想要的副产品如 ECCA、或任意的共轭二烯低聚物或聚合物。

在步骤 (d) 中, 将在步骤 (b) 中得到的第一液体产品物流分离成包

含烯属不饱和酸产品的物流和包含可逆二烯加合物的物流。这优选在蒸馏分离中来实现。当在1,3-丁二烯的情况下,可逆二烯加合物和戊烯酸混合物具有充分不同的沸程,允许在简单精馏塔中的完全分离。

然后所得到的包含可逆二烯加合物、通常还包含一些烯属不饱和酸和其它副产品的混合物直接循环回步骤(a),或者在合适催化剂存在下在单独的转化步骤中转化回共轭二烯和烯属不饱和化合物。在本方法的这一点处,可以方便地从第一通常为液体的物流中脱除任何不想要的副产品如共轭二烯的未官能化的狄尔斯-阿德尔产品,例如4-乙烯基环己烯(4-VCH)。

为了进行转化,在将所得到的共轭二烯和不饱和酸循环回过程之前,优选使可逆二烯加合物与合适的催化剂接触。可以应用任何适合于该转化的催化剂例如非均相或均相钌催化剂。合适的钌催化剂的例子为针对步骤(a)所描述的催化剂体系。然后优选将所得到的共轭二烯循环回步骤(a),而烯属不饱和酸产品可以循环回步骤(a)或与在步骤(d)中得到的包含烯属不饱和酸产品的物流混合。

然后在第二羰基化催化剂体系的存在下,使在步骤(d)中得到的包含烯属不饱和酸产品的第一物流进行进一步的羰基化步骤(e),从而得到包含与烯属不饱和酸产品混合的二羧酸产品的混合物。

为此目的,在包含钌源、阴离子源和双齿膦配体的第二催化剂体系的存在下使在步骤(d)中得到的包含烯属不饱和酸产品的物流与一氧化碳和水接触,从而得到包含与烯属不饱和酸产品混合的饱和二羧酸的混合物。

因为在该第二羰基化步骤中不存在共轭二烯,所以不仅反应平稳进行和不需要长的诱导时间,而且也不形成BCCA。其结果是,在这一反应步骤中烯属不饱和酸异构化为其电子最稳定的异构体并不是很关键。

发现在步骤(e)中增加水的浓度会导致反应速率急剧增加。因此在步骤(e)中,以反应物的总重量计算,使反应混合物中水的浓度(w/w)保持为1-50(w/w),优选为2-30(w/w),更优选为3-25(w/w),仍

更优选为 4-15% (w/w), 和最优选为 5-10% (w/w)。

本方法优选包括进一步的反应步骤(f): 从包含烯属不饱和酸和第二催化剂体系的液体物流中分离二羧酸。在 1, 3-丁二烯的情况下, 通过在反应混合物中结晶二羧酸和使包含催化剂的剩余反应混合物与二羧酸晶体分离而从反应混合物中分离出二羧酸。发现可以在单个结晶步骤或仅几个结晶步骤中获得高纯度的二羧酸晶体, 使得其成为使催化剂和未反应烯属不饱和酸中间物与产品分离的有效方法。

然后优选使包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的剩余反应混合物循环回步骤(c)。虽然也可以使该催化剂物流循环回步骤(a), 但是这种情况应该避免, 这是因为烯属不饱和酸产品被越来越多地异构化, 而这会增加产品如 ECCA 的形成。

在步骤(a)和(c)中操作两个独立的催化剂循环具有如下的进一步优点: 在每一个循环中水的浓度不必必须适合于羧基化反应的优选范围。

工艺步骤(a)-(e)优选以连续操作模式实施。本方法的步骤(a)和(c)合适地在适合于气液反应的反应器的串级形式中实施, 如恒定流量的搅拌釜反应器或者泡罩塔类反应器, 如 Wolf-Dieter Deckwer, Wiley, 1992 在 "Bubble Column Reactors" 中描述的反应器。泡罩塔反应器是一种传质和反应设备, 其中使一种或多种气体与液相本身或与其中溶解或悬浮的组分接触和反应。优选采用带有强制循环的反应器, 其通常被称为 "喷射反应器", 或者如果使反应介质循环回反应器, 其被称为 "喷射环流反应器"。这种反应器例如在 US-A-5159092 和 JP-A-11269110 中进行了描述, 其采用液态反应介质的液体射流作为气体分布和循环的措施。

本方法可以任选在溶剂的存在下来实施, 但是优选将用作阴离子源的酸用作反应溶剂。但是最优选地, 反应在烯属不饱和酸产品和/或二羧酸产品中实施, 只要混合物在反应条件下保持为液态即可。

本发明的方法允许共轭二烯与一氧化碳和共反应物发生反应。共轭二烯反应物含有至少 4 个碳原子。二烯优选具有 4-20 个碳原子和更

优选 4-14 个碳原子。但是在不同的优选实施方案中,该方法也可以应用于在其分子结构例如在聚合物如合成橡胶的链中含有共轭双键的分子。共轭二烯可以为取代的或未取代的共轭二烯。共轭二烯优选为未取代的二烯。有用的共轭二烯的例子为 1,3-丁二烯、共轭戊二烯、共轭己二烯、环戊二烯和环己二烯,所有这些物质都可以被取代。工业上特别有兴趣的是 1,3-丁二烯和 2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)。上述合适催化剂体系的例子是在 EP-A-1282629、EP-A-1163202、W02004/103948 和/或 W02004/103942 中公开的那些。在本方法中,第一和第二催化剂优选相同,虽然两个可能的催化剂循环物流并不混合,即优选不使催化剂从步骤(e)循环回步骤(a)。

用于步骤(a)和(e)的合适钼源包括钼金属及其络合物和化合物如钼盐;和钼络合物如与一氧化碳或乙酰丙酮化物的钼络合物、或与固体材料如离子交换剂组合的钼。优选应用钼与羧酸的盐,合适的羧酸含有高达 12 个碳原子,如乙酸、丙酸和丁酸的盐。非常合适的源为乙酰钼(II)。

能够与钼形成活性羰基化催化剂的任何双齿二膦均可以在本方法中应用。优选应用通式为  $R^1R^2P-R^3R^4$  的双齿二膦配体,其中配体 R 表示二价有机桥联基团,和  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  每一个均表示通过叔碳原子与磷原子相连的有机基团,这是由于发现采用这种催化剂在两个反应步骤中均具有较高的活性。仍更优选地, R 表示被一个或多个亚烷基取代的芳族双齿桥联基团,且其中膦基  $R^1R^2P$ -和  $-PR^3R^4$  与芳基或亚烷基相连,这是由于观察到这些配体具有高的稳定性。最优选以一定的方式选择  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$ ,从而使膦基  $PR^1R^2$  与膦基  $PR^3R^4$  不同。

每摩尔钼原子的双齿二膦摩尔数的比率不是很关键。其优选为 0.5-100,更优选为 0.9-10,仍更优选为 0.95-5,仍更优选为 3-1,再次更优选为 2-1。当氧存在时,比化学计量量稍高些是有利的。阴离子源优选为酸,更优选为羧酸,这些酸可用作催化剂组分以及可用作反应溶剂。

再次更优选阴离子源为  $pK_a$  高于 2.0(在 18℃下在水溶液中测量)

的酸, 和仍更优选为  $pK_a$  高于 3.0 的酸, 和仍更优选为  $pK_a$  高于 3.6 的酸。

优选酸的例子包括羧酸如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、戊烯酸和壬酸, 后三者是非常优选的, 这是因为发现其低极性和高的  $pK_a$  增加了催化剂体系的反应性。

阴离子源与钨的摩尔比率不是很关键。但是由于催化剂体系具有提高的活性, 其合适地为 2:1 至  $10^1$ :1, 和更优选为  $10^1$ :1 至  $10^4$ :1, 仍更优选为  $10^1$ :1 至  $10^3$ :1, 和最优选为  $10^1$ :1 至  $10^4$ :1。非常方便地, 与反应所需产品对应的酸可以在催化剂中用作阴离子源。当共轭二烯为 1,3-丁二烯时, 2-、3-和/或 4-戊烯酸是特别优选的。反应优选在戊烯酸中实施, 因为发现其不仅形成高活性的催化剂体系, 而且对所有反应组分来说是良好的溶剂。另外, 这些化合物的高沸点允许在不需要进行组分分离的条件下实施步骤 (b), 并且也允许保持催化剂处于溶液中以从步骤 (c) 循环回步骤 (a)。整个催化剂体系的用量通常为每摩尔共轭二烯应用  $10^{-4}$  至  $10^{-1}$ 、优选  $10^{-7}$  至  $10^{-2}$  摩尔钨原子, 优选为每摩尔共轭二烯  $10^{-5}$  至  $10^{-3}$  摩尔原子的量。但是在 1,3-丁二烯的情况下, 发现如果以液体反应介质的总量计算选择催化剂的量低于 20 ppm, 则共轭二烯的狄尔斯-阿德尔反应将会变得更明显。在 1,3-丁二烯的情况下, 这些副产品除 ECCA 以外还包括 4-乙烷基环己烯 (还称作 VCH, 其是两个 1,3-丁二烯分子的加合物)。因此, 在步骤 (a) 中, 优选在至少 20ppm 催化剂的存在下, 更优选在 100ppm 催化剂的存在下, 最优选为至少 500ppm 催化剂的存在下, 实施羰基化。

本发明的步骤 (a) 和 (e) 中的羰基化反应在中等的温度和压力下实施。合适的反应温度为 0-250℃, 更优选为 50-200℃, 仍更优选为 80-150℃。

反应压力通常至少为大气压。合适的压力范围为 0.1-25 MPa (1-250 bar), 优选为 0.5-15 MPa (5-150 bar), 再次更优选为 1-9.5 MPa (5-95 bar), 因为这样可以应用标准设备。一氧化碳分压范围为 0.1-9 MPa (1-90 bar) 是优选的, 5-9 MPa 的上部范围更为优选。较高

的压力需要配备特殊的设备,虽然发现由于对于一氧化碳压力来说反应为一级反应而使得在较高压力下反应会更为迅速。

一氧化碳可以以纯态应用或用惰性气体如氮气、二氧化碳或稀有气体如氩气或共反应气体如氨气稀释。本方法还优选地包括分离和任选地纯化在步骤(c)中得到的二羧酸的进一步工艺步骤(g)。本方法还优选地包括步骤(i)转化二羧酸为其二酰氯和步骤(ii)使二羧酸二酰氯与二胺化合物反应以得到交替的共低聚物或共聚物。

参考附图1通过实施例进一步描述本发明。图1是本发明方法的优选实施方案的示意图。图1描述了如下一种方法:其中向反应器(1)中提供共轭二烯(1a)、一氧化碳(1b)、水(1c)和包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系(1d)。在该反应器(1)中,在包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系存在下使共轭二烯与一氧化碳和水接触,从而得到包含烯属不饱和酸的混合物(1e)。然后将混合物(1e)减压(2)以得到减压的混合物。在这一阶段,可以任选使未反应的一氧化碳物流(2a)和通常为气态的共轭二烯物流(2b)从混合物中分离出来,并且循环回反应器(1)。然后将减压的混合物输送至闪蒸容器(3),在其中使包含剩余共轭二烯、可逆二烯加合物和部分烯属不饱和酸产品的物流(3a)与包含与部分烯属不饱和酸混合的催化剂体系的底部物流(3b)分离。然后将催化剂物流(3b)完全循环回反应器(1),或部分进行任选的催化剂吹扫(3c)。使包含剩余共轭二烯、可逆二烯加合物和部分烯属不饱和酸的物流(3a)进行蒸馏(4),在其中将包含与部分烯属不饱和酸混合的可逆二烯加合物的物流(4b)、包含大部分烯属不饱和酸的第二物流(4a)、包含共轭二烯与烯属不饱和酸的狄尔斯-阿德尔产品的底部物流(4d)相互之间分离开来。在经过任选地脱除共轭二烯的狄尔斯-阿德尔产品(4c)之后,使包含共轭二烯和一氧化碳的物流(4b)循环回反应器(1)。使主要包含烯属不饱和酸的剩余混合物(4a)输送至反应器(5),在其中使其在一氧化碳压力(1b)下与另外的水(1c)和包含钨源、阴离子源和双齿膦配体的催化剂体系(1d)进一步反应,以得到包含与烯属不饱和酸和催化剂体系混合的二羧酸的物流。然后将所得

到的混合物减压(6)，同时使剩余的一氧化碳(6a)循环回步骤(1)或步骤(5)。然后使减压的混合物冷却(7)，并进行所得到的二羧酸的过滤(8)，产生粗二羧酸(8a)和液体滤液(8b)。将包含与烯属不饱和酸混合的催化剂体系的液体滤液(8b)循环回步骤(5)，进行任选的吹扫(8c)。然后可以使粗二羧酸(8a)进行纯化(9)，产生纯化的二羧酸(10)。因而使在粗二羧酸(8a)中剩下的催化剂和烯属不饱和酸作为物流(9a)脱除并与物流(8b)混合。

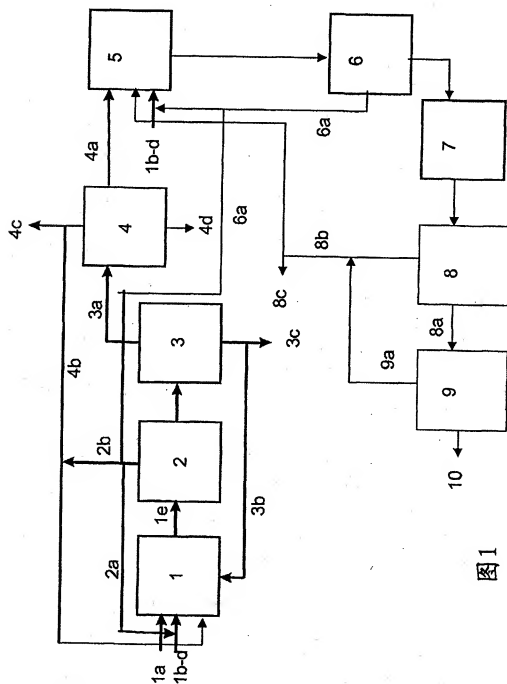


图 1